

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
17. DEZEMBER 1931

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 540 409

KLASSE 12p GRUPPE 10

B 129730 IVa/12p

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 3. Dezember 1931

Knoll A.-G., Chemische Fabriken in Ludwigshafen a. Rh.

Verfahren zur Herstellung von Tetrazolen

Zusatz zum Patent 538 981

Patentiert im Deutschen Reiche vom 12. Februar 1927 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 11. November 1926.

Nach dem Verfahren des Hauptpatents 538 981 werden Tetrazole aus Oximen, deren Estern, insbesondere deren Sulfonsäureestern, oder aus Umlagerungsprodukten genannter Verbindungen durch Einwirkung von Aziden oder freier Stickstoffwasserstoffsäure hergestellt.

Es wurde nun weiterhin gefunden, daß man ganz allgemein zu Tetrazolen (substituierten Tetrazolen) gelangt, wenn man Ester von Hydroxylaminabkömmlingen vom Typus der C-Oxime, besonders deren Sulfonsäureester oder Umlagerungsprodukte genannter Verbindungen, mit Aziden oder freier Stickstoffwasserstoffsäure in Reaktion bringt oder die genannten Hydroxylaminoderivate bei Gegenwart von Stickstoffwasserstoffsäure mit Stoffen behandelt, die eine Art Beckmannsche Umlagerung bewirken, wie z. B. Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid; z. B. gelangt man, ausgehend von Amidoximen vom Typus $RC(NH_2):N \cdot OH$, zu C-Aminotetrazolen, ausgehend von Hydroximsäurealkyläthern vom Typus $RC:(NOH) \cdot O \cdot R^1$, zu Äthern von C-Oxytetrazolen, und ausgehend von N-Alkyläthern der Aldoxime vom Typus $R \cdot CH \cdot N \cdot R^1$

bzw. $R \cdot CH:NO \cdot R^1$, zu Alkyltetrazolen.

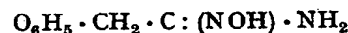
In Ausübung des Verfahrens kommt Natriumazid oder freie Stickstoffwasserstoffsäure in einer Menge von mindestens 1 Mol. oder auch

im Überschuß zur Anwendung. Sofern es zugänglich ist, kann man in wässrig-alkalischer Lösung arbeiten, sonst in organischen Lösungsmitteln, mit oder ohne Zusatz basisch wirkender Mittel.

C-Aminotetrazol wurde bereits von Thiele (vgl. Annalen 270, S. 12 [1882]; Patentschrift 65 584, Kl. 12) aus Aminoguanidin hergestellt. N-Oxytetrazol erhielt Wieland aus Hydrazidoxim (vgl. Berichte 42 [1909] S. 4201) mit salpetriger Säure und Forster aus Hydroximsäurechlorid mit Natriumazid (vgl. Chem. Centr. 1909, I S. 1316). C-Oxytetrazol wurde von Freund (vgl. Berichte 34 [1901] S. 3119) auf umständlichem Wege aus Thiosemicarbazid erhalten. Mit diesen bekannten Verfahren hat das vorliegende Verfahren nichts gemeinsam.

Beispiele

1. 10 g Phenylelessigsäureamidoxim

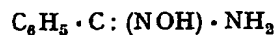


wird in wässrig-alkalischer Lösung unter Kühlung mit 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid verestert, der so erhaltene Ester in 50 %igem Alkohol mit 1,2 Mol. Natriumazid unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird aus 95 %igem Alkohol umkristallisiert, wobei es in dünnen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 191° erhalten wird und identisch ist mit dem von Thiele (a. a. O.) durch Benzylierung von

C-Aminotetrazol erhaltenen N-Benzylamino-tetrazol (5-Amino-1-benzyl-1, 2, 3, 4-tetrazol). Ausbeute 70 % der Theorie.

2. 13,6 g Benzenylamidoxim

5



werden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 1,5 Mol. Natriumhydroxyd gelöst, unter Kühlung mit 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid verestert, nach Ablauf von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde mit 150 ccm Alkohol und 1,2 Mol. Natriumazid versetzt und unter Rückfluß längere Zeit gekocht. Das Reaktionsprodukt kristallisiert aus Alkohol in derben Kristallen vom Schmelzpunkt 159°.

15 Die Analysenwerte stimmen für die Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_5$ des 1-Phenyl-5-amino-1, 2, 3, 4-tetrazols. Das chemische Verhalten stimmt mit dem der bekannten C-Aminotetrazole überein. Ausbeute 80 % der Theorie.

20 3. 10 g Benzenylamidoxim werden in 50 ccm Chloroform mit 1 Mol. Pyridin und 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid unter Kühlung verestert. Nach der Veresterung wird 1,2 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure, in Chloroform gelöst, zugefügt und nach einigem Stehen noch gelinde erwärmt. Man erhält 1-Phenyl-5-amino-1, 2, 3, 4-tetrazol vom F. 160° in guter Ausbeute.

25 4. 10 g Benzenylamidoxim werden in Gegenwart von 1,2 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure in

Chloroform unter Kühlung mit 1 Mol. Phosphor- 30
pentachlorid oder Phosphoroxychlorid behandelt oder zuerst mit PCl_5 (POCl_3) behandelt und dann Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform zugesetzt. Gewonnen wird 1-Phenyl- 35
5-amino-1, 2, 3, 4-tetrazol vom F. 160°

PATENTANSPRÜCHE:

1. Weitere Ausbildung des durch Patent 538 981 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Tetrazolen, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester von Hydroxylaminabkömmlingen vom Typus der Oxime oder Umlagerungsprodukte genannter Verbindungen mit Aziden oder freier Stickstoffwasserstoffsäure behandelt. 45

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydroxylaminabkömmlinge vom Typus der Oxime bei Gegenwart von Stickstoffwasserstoffsäure mit Stoffen, die wie Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid eine Art Beckmannsche Umlagerung bewirken, behandelt. 50

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ester Sulfonsäureester verwendet. 55